

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11188265 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.

**B01J 31/18**  
**B01J 31/40**  
**B01J 38/12**  
**// C07B 41/08**  
**C07B 43/02**

(21) Application number: **09359013**

(22) Date of filing: **26 . 12 . 97**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

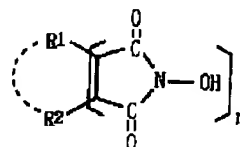
(72) Inventor: **NAKANO TATSUYA**  
**HIRAI NARIHISA**

(54) **METHOD FOR REGENERATING IMIDE  
CATALYST AND PRODUCTION PROCESS USING  
IMIDE CATALYST**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily regenerate an imide catalyst deactivated by use in a reaction.

SOLUTION: An imide catalyst of the formula (e.g. N-hydroxyphthalimide) deactivated by use in a reaction is regenerated by treatment with hydroxylamine or an acid. In the formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each H, halogen, alkyl, aryl, cycloalkyl or the like, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may bond to each other to form a double bond or an arom. or nonarom. ring and (n) is 1-3. The deactivated catalyst includes N-hydroxyphthalimide, at least part of which is changed into phthalimide and/or N-substd. oxyphthalimide by use in oxidation, carboxylation or nitration reaction.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-188265

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 31/18

B 0 1 J 31/18

Z

31/40

31/40

Z

38/12

38/12

B

// C 0 7 B 41/08

C 0 7 B 41/08

43/02

43/02

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-359013

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(22) 出願日

平成9年(1997)12月26日

(72) 発明者 中野 達也

兵庫県姫路市岡町40-6-207

(72) 発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

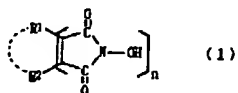
(54) 【発明の名称】 イミド系触媒の再生方法およびイミド系触媒を用いた製造プロセス

(57) 【要約】

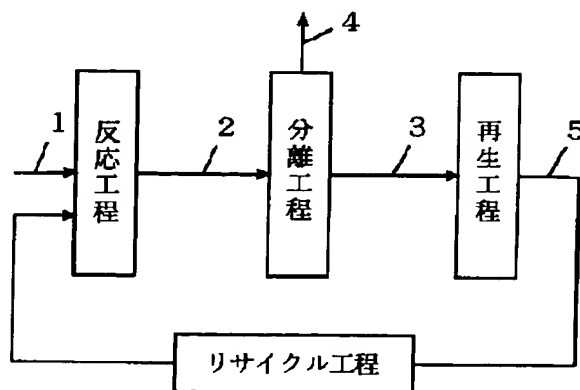
【課題】 反応に用いて失活したイミド系触媒を簡易に再生する。

【解決手段】 下記式(1)で表されるイミド系触媒(N-ヒドロキシフタルイミドなど)を反応に供し、失活した触媒を、ヒドロキシルアミン又は酸で処理して前記イミド系触媒を再生させる。失活触媒には、例えば、N-ヒドロキシフタルイミドを酸化、カルボキシル化又はニトロ化反応に用いることにより、少なくとも一部がフタルイミド及び／又はN-置換オキシフタルイミドに変化した触媒が含まれる。

【化1】



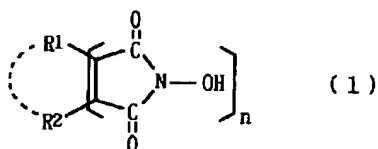
(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などを示し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。n = 1 ~ 3)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】

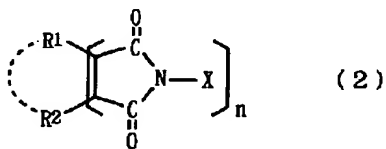


(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $n$  は 1~3 の整数を示す) で表されるイミド系触媒を反応に用いて失活した触媒から前記イミド系触媒を再生する方法であって、前記失活した触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理するイミド系触媒の再生方法。

【請求項 2】 式 (1) における  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の 5~12 員環を形成しているイミド系触媒を再生する請求項 1 記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項 3】 下記式 (2)

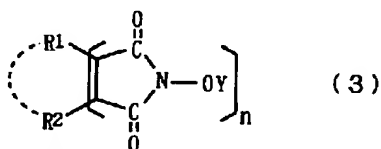
【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $\text{X}$  は水素原子または  $-\text{OY}$  を示し ( $\text{Y}$  は有機基を示す)、 $n$  は 1~3 の整数を示す) で表される化合物を含む失活した触媒をヒドロキシルアミンで処理する請求項 1 記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項 4】 下記式 (3)

【化 3】

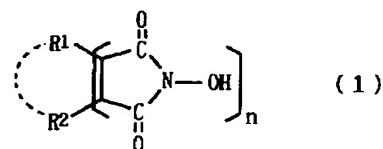


(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $\text{Y}$  は有機基を示し、 $n$  は 1~3 の整数を示す) で表される化合物を含む

失活した触媒を酸で処理する請求項 1 記載のイミド系触媒の再生方法。

【請求項 5】 下記式 (1)

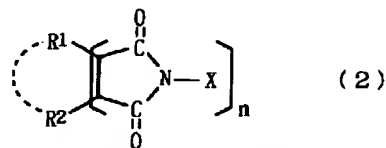
【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $n$  は 1~3 の整数を示す) で表されるイミド系触媒を反応に用いて失活した触媒から前記イミド系触媒を再生するための装置であって、前記失活した触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理する処理装置を備えているイミド系触媒再生装置。

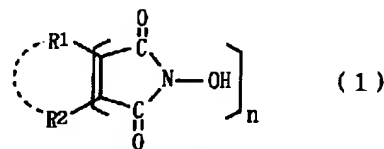
【請求項 6】 下記式 (2)

【化 5】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $\text{X}$  は水素原子または  $-\text{OY}$  を示し ( $\text{Y}$  は有機基を示す)、 $n$  は 1~3 の整数を示す) で表される化合物とヒドロキシルアミンとを反応させて、下記式 (1)

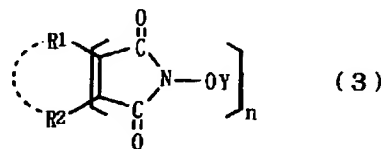
【化 6】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $n$  は前記と同じ) で表されるイミド系化合物を生成させるイミド系化合物の製造方法。

【請求項 7】 下記式 (3)

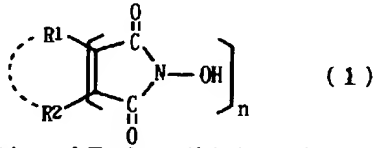
【化 7】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$

及びR<sup>2</sup>は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Yは有機基を示し、nは1～3の整数を示す)で表される化合物を酸で処理して、下記式(1)

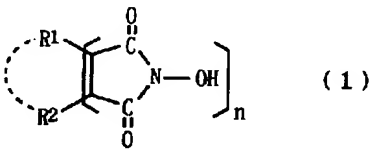
【化8】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びnは前記と同じ)で表されるイミド系化合物を生成させるイミド系化合物の製造方法。

【請求項8】 下記式(1)

【化9】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。nは1～3の整数を示す)で表されるイミド系触媒の存在下で有機基質を反応に付す反応工程、反応工程において生成した反応生成物と触媒とを分離する分離工程、反応工程において失活した触媒をヒドロキシルアミンまたは酸で処理して前記イミド系触媒を再生する再生工程、再生したイミド系触媒を反応工程にリサイクルするリサイクル工程を含む有機化合物の製造プロセス。

【請求項9】 反応が、有機基質を分子状酸素により酸化する酸化反応、有機基質を一酸化炭素および酸素と反応させてカルボキシル化するカルボキシル化反応、および有機基質を窒素酸化物と反応させてニトロ化するニトロ化反応から選ばれた反応である請求項8記載の製造プロセス。

【請求項10】 有機基質が、(a)不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(b)メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c)メチン炭素原子を有する化合物、(d)芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(e)カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物、及び(f)共役化合物から選ばれた一種である請求項8記載の製造プロセス。

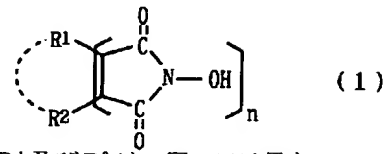
【請求項11】 反応工程において、触媒としてイミド系触媒と共に助触媒を用いる請求項8記載の製造プロセス。

【請求項12】 助触媒が、周期表2A族元素、遷移金属元素及び周期表3B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物である請求項11記

載の製造プロセス。

【請求項13】 下記式(1)

【化10】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。nは1～3の整数を示す)で表されるイミド系触媒の存在下で有機基質を反応に付す反応装置、前記反応で生成した反応生成物と触媒とを分離する分離装置、前記反応で失活した触媒をヒドロキシルアミンまたは酸で処理して前記イミド系触媒を再生するための再生装置、および再生したイミド系触媒を前記反応装置にリサイクルするリサイクル手段を備えた有機化合物の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応などに用いられるイミド系触媒の再生方法及び再生装置、前記イミド系触媒の製造法、並びに前記イミド系触媒を用いた有機化合物の製造プロセス及び製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】イミド系化合物が優れた酸化反応触媒として作用することは知られている。例えば、特開平8-38909号公報には、特定のイミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、基質を酸素酸化し、対応するカルボン酸、アルコールまたはケトンを生成させることが開示されている。しかし、上記イミド系化合物、特にN-ヒドロキシイミド化合物を触媒として反応に用いると、反応の経過と共に、前記イミド系化合物が、窒素原子に隣接する酸素原子が脱離したイミド化合物や、窒素原子に隣接する酸素原子に基質が結合したN-アルコキシイミド化合物などに変化し、触媒活性が大きく低下する。そのため、反応に用いた触媒をそのまま反応系にリサイクルしても、所望の反応成績を得ることができない。なお、前記イミド系化合物は、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させることによって製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、失活したイミド系触媒を簡易に再生する方法及び装置を提供することにある。本発明の他の目的は、イミド系触媒の簡易な製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、イミド系触媒を用いた効率的かつ経済的な有

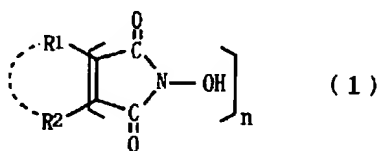
機化合物の製造プロセス及び製造装置を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、反応に供して失活したイミド系触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理すると、前記イミド系触媒を効率よく再生できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記式(1)

【0005】

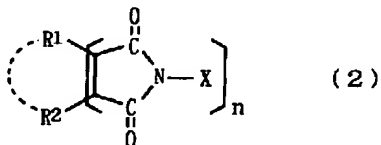
【化11】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 $n$  は1～3の整数を示す)で表されるイミド系触媒を反応に用いて失活した触媒から前記イミド系触媒を再生する方法であって、前記失活した触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理するイミド系触媒の再生方法を提供する。式(1)で表されるイミド系触媒において、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成してもよい。前記再生方法において、下記式(2)

【0006】

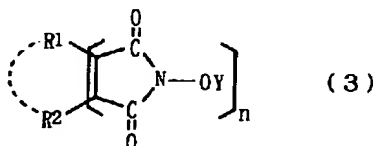
【化12】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ は前記と同じ。 $X$ は水素原子または $-OY$ を示す( $Y$ は有機基を示す)]で表される化合物を含む失活した触媒はヒドロキシルアミンで処理することにより再生でき、下記式(3)

【0007】

【化13】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y$ 、 $n$ は前記と同じ)で表される化合物を含む失活した触媒は酸で処理することにより再生できる。本発明のイミド系触媒再生装置は、前記式(1)で表されるイミド系触媒を反応に用いて失活した触媒から前記イミド系触媒を再生するための装置であって、前記失活した触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処

理する処理装置を備えている。本発明は、さらに、前記式(2)で表される化合物とヒドロキシルアミンとを反応させて、前記式(1)で表されるイミド系化合物を生成させるイミド系化合物の製造方法、および前記式

(3)で表される化合物を酸で処理して、前記式(1)で表されるイミド系化合物を生成させるイミド系化合物の製造方法を提供する。本発明の製造プロセスは、前記式(1)で表されるイミド系触媒の存在下で有機基質を反応に付す反応工程、この反応工程において生成した反応生成物と触媒とを分離する分離工程、反応工程において失活した触媒をヒドロキシルアミンまたは酸で処理して前記イミド系触媒を再生する再生工程、再生したイミド系触媒を反応工程にリサイクルするリサイクル工程を含む。反応には、例えば、有機基質を分子状酸素により酸化する酸化反応、有機基質を一酸化炭素および酸素と反応させてカルボキシル化するカルボキシル化反応、および有機基質を窒素酸化物と反応させてニトロ化するニトロ化反応などが含まれる。有機基質として、例えば、  
(a) 不飽和結合の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(b) メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c) メチン炭素原子を有する化合物、  
(d) 芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物、(e) カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物、(f) 共役化合物などが例示できる。反応工程において、触媒としてイミド系触媒と共に助触媒を用いてもよい。助触媒として、周期表2A族元素、遷移金属元素及び周期表3B族元素からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含む化合物などを使用できる。本発明には、前記式(1)で表されるイミド系触媒の存在下で有機基質を反応に付す反応装置、前記反応で生成した反応生成物と触媒とを分離する分離装置、前記反応で失活した触媒をヒドロキシルアミンまたは酸で処理して前記イミド系触媒を再生するための再生装置、および再生したイミド系触媒を前記反応装置にリサイクルするリサイクル手段を備えた有機化合物の製造装置も含まれる。

【0008】

【発明の実施の形態】[イミド系触媒] 前記式(1)で表されるイミド系触媒において、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基が挙げられる。

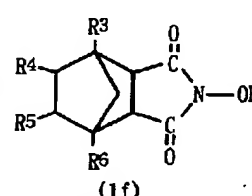
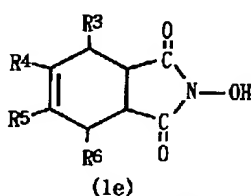
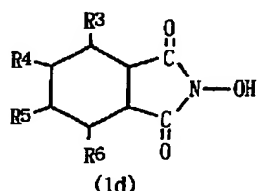
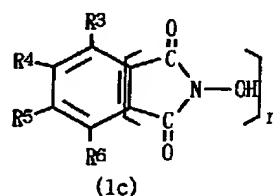
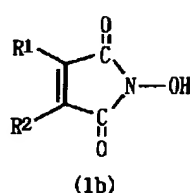
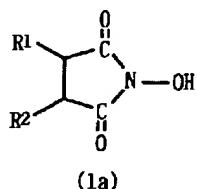
【0009】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれ

る。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0010】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0011】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~6程度のアシル基が例示できる。

\* 20



(式中、R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnは前記に同じ)

置換基R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1~6程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1~6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>は、通常、水素原子、炭素数1~4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。前記式(1)において、nは、

\*【0012】前記置換基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なっているてもよい。また、前記式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0013】好ましいイミド系触媒には、下記式で表される化合物が含まれる。

【0014】

【化14】

通常、1~3程度、好ましくは1又は2である。式

(1)で表される化合物は反応において一種又は二種以上使用できる。

【0015】前記式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレントトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カル

ボン酸無水物が含まれる。好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0016】このようなイミド化合物は触媒活性が高く、温和な条件であっても種々の反応を促進する。このような反応には、例えば、分子状酸素による有機基質の酸化、一酸化炭素及び酸素による有機基質のカルボキシル化、窒素酸化物による有機基質のニトロ化などが挙げられる。以下、これらの反応について説明する。

【0017】〔酸化反応〕前記イミド化合物の存在下、有機基質を分子状酸素と接触させることにより、有機基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類などの酸化生成物を得ることができる。有機基質としては、広い範囲の飽和又は不飽和化合物、例えば、炭化水素類（脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類）、複素環式化合物、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、アミン類などが使用できる。好ましい基質には、例えば、（a）不飽和結合の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物、（b）メチレン基を有する同素又は複素環化合物、（c）メチン炭素原子を有する化合物、（d）芳香族性環の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物、（e）カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物、（f）共役化合物などが含まれる。

（a）不飽和結合の隣接部位にメチレン基を有する化合物には、二重結合及び／又は三重結合を有する有機化合物が含まれる。このような化合物としては、炭素数3～12程度の鎖状不飽和炭化水素類、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、1-ペンテン、2-ペンテン、イソブレン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、1, 6-ヘプタジエン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、1, 7-オクタジエン、2, 6-オクタジエン、2-メチル-2-ブテン、1-ノネン、2-ノネン、デカエン、デカジエン、ドデカエン、ドデカジエン、ドデカトリエン、ウンデカエン、ウンデカジエ

ン、ウンデカトリエンなどが例示できる。

【0018】（b）メチレン基を有する同素環化合物

（b1）としては、例えば、シクロアルカン類（シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロペンタデカン、シクロヘキサデカン、シクロオクタデカン、シクロノナデカンなどのC<sub>3-30</sub>シクロアルカン類）、シクロアルケン類（シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデカエン、シクロドデカエンなどのC<sub>3-30</sub>シクロアルケン類）、シクロアルカジエン類（シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロデカジエン、シクロドデカジエンなどのC<sub>5-30</sub>シクロアルカジエン類）、シクロアルカトリエン類、シクロアルカテトラエン類、5～8員環が縮合した縮合多環式芳香族炭化水素類（ジヒドロナフタレン、インデン、フルオレンなど）などが例示できる。

【0019】（b）メチレン基を有する複素環化合物

（b2）には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれたヘテロ原子を有する5又は6員環化合物、又はヘテロ原子を有する5又は6員環が芳香族性環に縮合した縮合複素環化合物、例えば、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、キサンテンなどが含まれる。

【0020】（c）メチン炭素原子（メチリジン基）を有する化合物には、例えば、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、橋架け環式炭化水素類などが含まれる。第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類としては、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン、3-エチルペンタン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 4-ジメチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、2-プロピルヘキサン、2-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、2-エチルヘプタン、3-エチルヘプタン、2, 6-ジメチルヘプタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、2, 7-ジメチルオクタン、2-メチルノナンなどの炭素数4～10程度の脂肪族炭化水素類などが例示できる。橋架け環式炭化水素類には、架橋環式炭化水素類（デカリン、ヘキサヒドロインダン、カラン、ボルナン、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、ノルボナジエ

ン、ノルボルナン、ホルミルノルボルネンなどの2環式炭化水素類、ホモブレダン、アダマンタン、メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、エチルアダマンタン、クロロアダマンタン、アダマンタノール、アダマンタノン、メチルアダマンタノン、ジメチルアダマンタノン、ホルミルアダマンタン、トリシクロ [4.

3. 1. 1<sup>2,5</sup>] ウンデカンなどの3環式炭化水素類、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカンなどの4環式炭化水素類など)、ジエン類の二量体又はその水素添加物(ジシクロペンタン、ジシクロヘキサン、ジシクロペンテン、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなど)、テルペン類(リモネン、メンテン、ピナン、ピネン、メントール、カンファー、ボルネン、カリオフィレン、メントンなど)などが含まれる。

【0021】好ましいメチン炭素原子(メチリジン基)を有する化合物には、炭素数7~16程度(特に炭素数6~14程度)の橋架け環式炭化水素類(特にアダマンタン又はその誘導体などの架橋環式炭化水素類)が含まれる。

【0022】(d)芳香族性環の隣接部位にメチル基又はメチレン基を有する化合物としては、例えば、アルキル基を有する芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、メチルエチルベンゼン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、トリメチルアントラセン、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなど)、アルキル基を有する複素環化合物(メチルフラン、メチルピラン、メチルクロマン、メチルピリジン(ピコリン)、ジメチルピリジン(ルチジン)、トリメチルピリジン(コリジン)、エチルピリジン、メチルキノリン、メチルインドール、インダン、インデン、テトラリン、フルオレンなど)などが例示できる。好ましい化合物にはベンジル位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が含まれる。

【0023】(e)カルボニル基の隣接部位に(活性)メチレン基を有する化合物には、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸又はその誘導体などが含まれる。アルデヒド類には、脂肪族アルデヒド類(アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒドなどのC<sub>2-12</sub>アルキルモノアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、アジピンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなど)、芳香族アルデヒド類(ベンズアルデヒド、アニスアルデヒドなど)、脂環族アルデヒド(ホルミルシクロヘキサン、シクロネラルなど)、橋架け環式ケトン類(ホルミルノルボルネン、ホルミルアダマンタンなど)、複素環アルデヒド(ニコチ

ンアルデヒド、フルフラールなど)などが含まれる。

【0024】ケトン類としては、脂肪族ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルtert-ブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2-ノナノン、2-デカノンなど)、環状ケトン類(シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロヘキサジオン、シクロオクタジオンなどの非芳香族性環状モノ又はポリケトン類、 $\alpha$ -テトラロン、 $\beta$ -テトラロン、インダノンなどの芳香族性環を備えた環状ケトン類)、橋架け環式ケトン類(アダマンタン、メチルアダマンタン、ジメチルアダマンタン、メントンなど)、芳香族ケトン類(アセトフェノン、プロピオフェノンなど)、複素環式ケトン類(インデン-1-オン、フルオレン-9-オンなど)などが例示できる。カルボン酸又はその誘導体には、例えば、脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体(マロン酸又はそのエステル、コハク酸又はそのエステル、グルタル酸又はそのエステルなど)などが例示できる。

【0025】(f)共役化合物には、共役ジエン類、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体などが含まれる。共役ジエン類として、例えば、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルとして、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが例示される。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド誘導体などが含まれる。

【0026】これらの基質には、適当な置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、オキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、メルカプト基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、カルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、アシル基などが置換していてもよい。

【0027】基質の酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用



する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含む酸素雰囲気下で反応させるのが有利である。

【0028】酸化反応において、前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して0.0001～1モル（0.01～100モル%）、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.01～0.3モル程度であり、0.01～0.25モル程度である場合が多い。

【0029】酸化反応には助触媒を用いてもよい。助触媒として、金属化合物、例えば、周期表2A族元素（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど）、遷移金属元素や、周期表3B族元素（ホウ素B、アルミニウムAlなど）を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3A族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素）、4A族元素（チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど）、5A族元素（バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど）、6A族元素（クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど）、7A族元素（マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOs、コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIr、ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、1B族元素（銅Cu、銀Ag、金Auなど）、2B族元素（亜鉛Zn、カドミウムCdなど）などが挙げられる。好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素（例えば、Ceなどのランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、7A族元素、8族元素、1B族元素、2B族元素）、3B族元素が含まれる。

【0030】助触媒は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物（複酸化物、酸素酸又はその塩も含む）、有機酸塩（例えば、酢酸塩など）、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やポリ酸（ヘテロポリ酸やイソポリ酸）又はその塩などである場合が多い。

【0031】錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキソ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、アセチル（OAc）、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト（AA）、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などのハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O（アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）などのリン化合物、NH<sub>3</sub>（アンミン）、NO、NO<sub>2</sub>（ニトロ）、NO<sub>3</sub>（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエ

チレントリアミン、ピリジン、フェナントリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。好ましい配位子には、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、H<sub>2</sub>O（アコ）、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>を含めて窒素含有化合物が含まれる。助触媒の使用量は、反応性及び選択率を損なわない範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して、0.0001～1モル、好ましくは0.00005～0.7モル、さらに好ましくは0.0001～0.5モル程度であり、0.0002～0.1モル程度である場合が多い。式（1）で表されるイミド系触媒に対する助触媒の割合は、反応速度や選択率を損なわない範囲で選択でき、例えば、イミド系触媒1モルに対して、助触媒0.001～10モル、好ましくは0.003～5モル程度である。なお、助触媒の量が増加するにつれて、イミド化合物の活性が低下する場合がある。そのため、触媒系の高い活性を維持するためには、助触媒の割合は、イミド系触媒1モルに対して、有効量以上であって0.1モル以下（例えば、0.001～0.1モル、好ましくは0.003～0.08モル程度）であるのが好ましい。

【0032】酸化反応は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸やオキシカルボン酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、*t*-ブタノール、*t*-アミルアルコールなどのアルコール類、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、これらの混合溶媒などが挙げられる。なお、過剰量の基質を用いることにより、基質を反応溶媒として用いてもよい。溶媒としては、酢酸などの有機酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類を用いる場合が多い。

【0033】反応をプロトン酸の存在下で行うと、酸化反応を円滑に行うことができる。このプロトン酸は、前記のように溶媒として用いてもよい。プロトン酸としては、有機酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸のほか、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸など）、無

機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）が含まれる。

【0034】反応温度は、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～200℃程度であり、通常70～150℃程度で反応する場合が多い。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm（例えば、1.5～80atm）、好ましくは2～70atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、例えば、分子状酸素の存在下または分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0035】反応により、基質に対応したケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類などが生成する。例えば、（a）不飽和結合の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物を酸化すると、前記メチルまたはメチレン炭素原子にオキシ基またはヒドロキシル基が導入された化合物が主に生成する。（b）メチレン基を有する同素又は複素環化合物を酸化すると、前記メチレン炭素原子にオキシ基またはヒドロキシル基が導入された化合物が生成するほか、環が酸化的に開裂して対応するジカルボン酸が生成する場合がある。例えば、シクロヘキサンを酸化すると、アジピン酸またはシクロヘキサノンが生成する。（c）メチン炭素原子を有する化合物を酸化すると、メチン炭素原子にヒドロキシル基が導入された化合物が生成する。また、（d）芳香族性環の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物を酸化すると、前記メチルまたはメチレン炭素原子にヒドロキシル基またはオキシ基が導入された化合物が生成する。また、（f）共役化合物のうち、共役ジエン類を酸化すると、対応するアルケンジオールが生成し、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸またはその誘導体を酸化すると、3,3-ジヒドロキシプロピオニトリル、3,3-ジヒドロキシプロピオン酸またはその誘導体が生成する。

【0036】反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0037】〔カルボキシ化反応〕前記イミド化合物の存在下、有機基質を、一酸化炭素及び酸素と接触させることにより、基質をカルボキシ化できる。有機基質としては、広い範囲の飽和又は不飽和化合物、例えば、炭化水素類（脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類）、複素環式化合物、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、アミン類などが使用できる。好ましい基質には、例えば、前記（a）不飽和結合の隣接部位にメチル基またはメチレ

ン基を有する化合物、（b）メチレン基を有する同素又は複素環化合物、（c）メチン炭素原子を有する化合物、（d）芳香族性環の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物、（e）カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物などが含まれる。前記一酸化炭素及び酸素は、純粋な一酸化炭素や酸素であってもよく、前記不活性ガスで希釈されていてもよい。なお、酸素源は空気であってもよい。カルボキシ化反応は、溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。溶媒としては、前記酸化反応において例示した溶媒などを使用できる。好ましい溶媒には、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸など）、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロロエタンなど）、ニトリル類（例えば、アセトニトリルなど）などが含まれる。カルボキシ化反応においても、前記酸化反応において例示した助触媒を使用することができる。

【0038】前記イミド化合物及び助触媒の使用量は、前記酸化反応の場合と同様である。

【0039】一酸化炭素の使用量は、例えば、基質1モルに対して1モル以上（例えば、1～100モル）の範囲から選択でき、好ましくは過剰モルであり、例えば、1.5～100モル、さらに好ましくは2～30モル程度である。酸素の使用量は、例えば、基質1モルに対して0.5モル以上（例えば、0.5～100モル）、好ましくは0.5～30モル、さらに好ましくは0.5～25モル程度の範囲から選択できる。なお、連続式反応において、過剰量の一酸化炭素及び酸素を用いる場合、一酸化炭素及び酸素を循環などにより、反応系に連続的に供給して使用できる。

【0040】一酸化炭素（CO）と酸素（O<sub>2</sub>）との割合は、広い範囲、例えば、CO/O<sub>2</sub>（モル比）=1/99～99.99/0.01（例えば、70/30～99/1）程度の範囲から選択できるが、酸素に対して一酸化炭素を多く用いる方が有利である。COとO<sub>2</sub>との割合は、通常、CO/O<sub>2</sub>（モル比）=1/99～99/1（例えば、10/90～99/1）、好ましくは30/70～98/2、さらに好ましくは50/50～95/5、特に60/40～90/10程度である。

【0041】反応温度は、イミド化合物や基質の種類に応じて、例えば、0～200℃、好ましくは10～150℃（例えば、10～120℃）、さらに好ましくは10～100℃（例えば、10～80℃）程度の範囲から選択できる。また、反応は、常圧または加圧下で行うことができる。反応は、回分式、半回分式、連続式の何れの方法で行うこともできる。

【0042】前記カルボキシ化反応により、基質にカルボキシ基が導入された化合物が生成する。例えば、前記基質（a）～（e）をカルボキシ化反応に付すと、メチル基若しくはメチレン基の炭素原子またはメチン基の炭素原子にカルボキシ基を導入できる。特に、

基質(c)のメチン炭素原子を有する化合物、例えば、アダマンタンなどの橋架け環式炭化水素をカルボキシル化すると、環状メチン炭素原子にカルボキシル基が円滑に導入され、例えば、1-カルボキシアダマンタンなどのカルボキシル基含有化合物が高い収率で生成する。反応終了後、反応生成物は、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段や、これらを組合せた手段により容易に分離精製できる。

【0043】〔ニトロ化反応〕前記イミド化合物の存在下、有機基質を、窒素酸化物と接触させることにより、基質をニトロ化できる。有機基質としては、広い範囲の飽和又は不飽和化合物、例えば、炭化水素類（脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類）、複素環式化合物、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、アミン類などが使用できる。好ましい基質には、例えば、前記(a)不飽和結合の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物、(b)メチレン基を有する同素又は複素環化合物、(c)メチン炭素原子を有する化合物、(d)芳香族性環の隣接部位にメチル基またはメチレン基を有する化合物、(e)カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物などが含まれる。

窒素酸化物は、式  $N_xO_y$ 、

(式中xは1又は2の整数、yは1～6の整数を示す)で表すことができる。前記式で表される化合物において、xが1である場合、yは通常1～3の整数であり、xが2である場合、yは通常1～6の整数である。このような窒素酸化物には、例えば、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 、 $NO_3$ 、 $N_2O_6$ などが例示できる。これらの窒素酸化物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0044】好ましい窒素酸化物には、①酸化二窒素( $N_2O$ )及び一酸化窒素( $NO$ )から選択された少なくとも一種の窒素化合物と酸素との反応により生成する窒素酸化物(特に $N_2O_3$ )又は $N_2O_5$ を主成分として含む窒素酸化物、②二酸化窒素( $NO_2$ )又は $NO_3$ を主成分として含む窒素酸化物が含まれる。窒素酸化物 $N_2O_3$ は、 $N_2O$ 及び/又は $NO$ と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、反応器内に一酸化窒素と酸素とを導入して、青色の液体 $N_2O_3$ を生成させることにより調製できる。そのため、 $N_2O_3$ を予め生成させることなく、 $N_2O$ 及び/又は $NO$ と酸素とを反応系に導入することによりニトロ化反応を行ってもよい。なお、酸素は純粋な酸素であってもよく、不活性ガス(二酸化炭素、窒素、ヘリウム、アルゴンなど)で希釈して使用してもよい。また、酸素源は空気であってもよい。

【0045】前記イミド化合物の使用量は、前記酸化反応の場合と同様である。窒素酸化物の使用量は、ニトロ

基の導入量に応じて選択でき、例えば、基質1モルに対して1～50モル、好ましくは1.5～30モル程度の範囲から選択でき、通常、2～25モル程度である場合が多い。ニトロ化反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。溶媒としては、反応に不活性な種々の溶媒、例えば、前記酸化反応に用いる溶媒として例示した溶媒を使用できる。反応温度は基質の種類などに応じて、例えば、 $0^{\circ}C$ ～ $150^{\circ}C$ 、好ましくは $25$ ～ $125^{\circ}C$ 、さらに好ましくは $30$ ～ $100^{\circ}C$ 程度の範囲から選択できる。本発明の方法は、比較的低温、例えば、 $20$ ～ $60^{\circ}C$ であっても円滑に進行する。反応圧力は、通常、常圧または加圧下のいずれであってもよい。反応は回分式、半回分式、連続式のいずれの方式でも行うことができる。

【0046】前記ニトロ化反応により、基質にニトロ基が導入された化合物が生成する。例えば、前記基質

(a)～(e)をニトロ化反応に付すと、メチル基若しくはメチレン基の炭素原子またはメチン基の炭素原子にニトロ基を導入できる。特に、基質(c)のメチン炭素原子を有する化合物、例えば、アダマンタンなどの橋架け環式炭化水素をカルボキシル化すると、環状メチン炭素原子にカルボキシル基が円滑に導入され、例えば、1-ニトロアダマンタンなどのカルボキシル基含有化合物が高い収率で生成する。反応終了後、反応生成物は、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段や、これらを組合せた手段により容易に分離精製できる。

【0047】このように、前記イミド化合物は、酸化、カルボキシル化及びニトロ化などの反応触媒として有用である。しかし、上記イミド化合物を触媒として用いると、ラジカル機構などにより、反応中に、例えば、前記式(2)で表される化合物〔例えば、(N-無置換)フタルイミド化合物およびN-置換オキシフタルイミド化合物〕、前記式(3)で表される化合物(例えば、N-置換オキシフタルイミド化合物)、イミド化合物の開環物、イミド化合物に対応する多価カルボン酸やその酸無水物(例えば、フタル酸、無水フタル酸など)などに変化し、触媒活性が大きく低下する。なお、式(2)及び(3)において、有機基を示すYは、反応原料として用いられる有機基質からプロトンを脱離した残基だけでなく、ラジカルで開裂した残基に対応する。触媒活性の低下した触媒は、次のようにして再生できる。

【0048】〔イミド系触媒の再生方法及び再生装置〕本発明では、失活した触媒(以下、単に「失活触媒」という場合がある)、特に前記イミド系触媒を反応に供することにより失活した前記イミド系触媒を再生するため、失活触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理する。また、本発明の再生装置は、前記失活触媒をヒドロキシルアミン又は酸で処理する処理装置を備えている。本発

明の再生方法は、前記イミド系触媒のうち少なくとも一部が他の化合物、特に、前記式(2)又は(3)で表される化合物に変化した失活触媒に適用される。失活触媒が前記式(2)で表される化合物を含む場合には、ヒドロキシルアミンで処理する方法が有利であり、失活触媒が前記式(3)で表される化合物を含む場合には、酸で処理する方法が有利である。

【0049】この方法において、失活触媒を含む反応混合液をそのまま触媒再生に付してもよく、反応混合液から、目的生成物、副生物、溶媒、不溶物等を、慣用の分離手段、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析などにより分離した後、触媒混合液(触媒混合物)を触媒再生に付してもよい。

【0050】失活触媒の再生処理は、例えば、失活触媒とヒドロキシルアミン又は酸とを、適当な溶媒中で混合し、反応させることにより行うことができる。触媒再生のための処理装置は、例えば、失活触媒とヒドロキシルアミン又は酸とを反応させるための反応器、前記成分を反応器に供給するための供給手段(例えば、仕込みライン、仕込みポンプなど)、前記成分を混合するための混合手段(例えば、攪拌機など)、及び必要に応じて、反応温度を調節するための反応温度調整手段、反応系のpHを調節するためのpH調整手段、反応混合物を反応器から排出するための排出手段などで構成できる。

【0051】溶媒としては、水又は有機溶媒を用いることができる。前記有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒などが含まれる。溶媒は単独で又は二種以上混合して使用できる。好ましい溶媒には、水、水と有機溶媒との混合溶媒が含まれる。

【0052】ヒドロキシルアミンとしては、遊離のヒドロキシルアミンを用いてもよいが、反応系内でヒドロキシルアミンの塩に塩基を作用させて遊離させたヒドロキシルアミンを用いてもよい。前記ヒドロキシルアミンの塩には、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などの無機酸塩；酢酸塩などの有機酸塩が含まれる。前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムなど

のアルカリ金属の炭酸水素塩などが挙げられる。失活触媒の再生処理にヒドロキシルアミンを用いる場合、ヒドロキシルアミンの使用量は、失活触媒中に含まれる前記式(2)及び(3)の化合物の総量1モルに対して、通常、1モル以上、好ましくは1~5モル、さらに好ましくは1~2モル程度であり、1~1.5モル(特に1.2~1.5モル)程度である場合が多い。なお、必要により、ヒドロキシルアミンを再生溶媒として使用してもよい。

【0053】失活触媒の再生処理に用いる酸としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸などが例示される。酸は無水であるのが好ましい。酸の使用量は、前記式(3)の化合物1モルに対して、例えば、1~5モル程度、好ましくは1~3モル程度、さらに好ましくは1~2モル程度である。酸は再生溶媒として用いてもよい。失活触媒の酸による処理は、水の存在下で行ってもよく、水の使用量は、前記式(3)の化合物1モルに対して、通常、0~100モル程度、好ましくは0~50モル程度の範囲から選択してもよい。酸による再生処理は、水の不存在下で行うのが有利である。

【0054】ヒドロキシルアミン又は酸による処理温度(失活触媒とヒドロキシルアミン又は酸との反応温度)は、例えば、0~100℃程度、好ましくは5~50℃程度である。失活触媒の再生処理は、室温(例えば、10~40℃程度)で行う場合が多い。ヒドロキシルアミン又は酸による処理後、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶などにより、再生したイミド系触媒を分離精製できる。なお、酸性条件下(例えば、pH=2~6程度)での晶析や再結晶により、イミド系触媒を容易に分離精製できる。上記再生方法及び再生装置によれば、式(1)で表されるイミド系触媒が高い収率で再生でき、再生されたイミド系触媒は反応系で再利用できる。

【0055】[イミド系化合物の製造方法]本発明のイミド系化合物の製造方法では、前記式(2)で表される化合物をヒドロキシルアミンと反応させるか、または前記式(3)で表される化合物を酸で処理する。式(2)または(3)で表される化合物は、前記のように、式(1)で表されるイミド系化合物を、酸化、カルボキシル化、ニトロ化などの反応の触媒として使用した場合に、前記イミド系化合物の変質物として得られる。式(2)で表される化合物とヒドロキシルアミンとの反応、及び式(3)で表される化合物の酸による処理は、前記失活触媒の再生方法について記載された方法に準じて行うことができる。反応後、慣用の分離精製手段、例えば、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶など、またはこれらの組合せにより、前記式(1)で表されるイミド系

化合物を分離精製することができる。

【0056】〔有機化合物の製造プロセス及び製造装置〕本発明の製造プロセスは、触媒の存在下での有機基質の反応工程、反応混合物からの目的化合物と触媒成分との分離工程、この分離工程で分離された触媒成分の再生工程、および再生された触媒成分の反応系へのリサイクル工程を含む。また、本発明の製造装置は、反応装置、分離装置、再生装置およびリサイクル手段を備えている。図1は本発明の製造プロセスの一例を示す概略工程図である。

【0057】反応工程では、ライン1より供給された有機基質を前記イミド系触媒の存在下で反応に付す。イミド系触媒としては、再生工程で再生され、かつライン5を通じてリサイクルされた触媒を使用してもよく、必要に応じて未使用の新触媒を使用してもよく、再生触媒と未使用の新触媒とを併用してもよい。反応の種類としては、前記と同様に、前記酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応などが例示される。反応工程で用いる反応装置は、例えば、有機基質を反応させるための反応器、反応成分および触媒を反応器に供給するための供給手段（例えば、仕込みライン、仕込みポンプなど）、反応成分および触媒を混合するための混合手段（例えば、攪拌機など）、及び必要に応じて、反応温度を調節するための反応温度調整手段、反応混合物を反応器から排出するための排出手段などで構成できる。分離工程では、反応工程からライン2により供給された反応混合物から反応生成物と触媒とを分離する。反応生成物と触媒との分離は、前記例示の分離精製手段又は分離装置（例えば、濾過装置、濃縮装置、蒸留装置、抽出装置、吸着装置、カラムクロマトグラフなど）により行うことができる。分離された反応生成物は、ライン4を通じて回収され、必要に応じてさらに精製される。分離された触媒の一部または全部は、ライン3を通じて再生工程に供され、再生される。なお、反応に用いた触媒の一部を再生工程に供する場合、残りの触媒は再生することなく反応工程にリサイクルできる。

【0058】再生工程では、前記の再生装置を使用し、分離工程からライン3を通じて供給される失活触媒を、前記と同様の方法により、ヒドロキシルアミンまたは酸で処理することにより触媒を再生できる。リサイクル工程では、再生工程からライン5を通じて回収された再生触媒を反応工程にリサイクルする。再生触媒のリサイクルは、慣用の方法、例えば、そのまま、又は適当な溶媒に溶解または懸濁させて、反応系に供給することにより行うことができる。リサイクル手段としては、例えば、ポンプ、ベルトコンベアなどを使用できる。なお、上記各工程における操作は、連続式、バッチ式の何れの方式で行ってもよい。

【0059】

【発明の効果】本発明の再生方法及び再生装置では、失

活したイミド系触媒を簡易に再生できる。本発明の製造法では、イミド系触媒を簡易な手段で収率よく製造できる。さらに、本発明の製造プロセス及び製造装置では、イミド系触媒を用いる有機化合物の製造法において、目的化合物を効率的かつ経済的に製造できる。

【0060】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 10 実施例1

フラスコ内にヒドロキシルアミン硫酸塩  $2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (1.03g、6.3ミリモル) を入れ水10mlで溶解した後、5%水酸化ナトリウム水溶液10mlを加えて、ヒドロキシルアミンを遊離させた。得られた水溶液に、攪拌下、粉末状のフタルイミド (1.47g、10ミリモル) をゆっくり加え、室温で1時間攪拌した。この混合液に希塩酸を加えて、pHを約3に調整したところ、結晶性の沈殿物が生成した。さらに1時間攪拌した後、終夜放置した。生成した結晶を濾過し、5%希酢酸で洗浄することにより、N-ヒドロキシフタルイミド (1.28g、収率78%) を得た。

#### 【0061】実施例2

フラスコ内にヒドロキシルアミン硫酸塩  $2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (1.03g、6.3ミリモル) を入れ水10mlで溶解した後、5%水酸化ナトリウム水溶液10mlを加えて、ヒドロキシルアミンを遊離させた。得られた水溶液に、攪拌下、粉末状のN-シクロヘキシルオキシフタルイミド (2.45g、10ミリモル) をゆっくり加え、室温で1時間攪拌した。この混合液に希塩酸を加えて、pHを約3に調整したところ、結晶性の沈殿物が生成した。さらに1時間攪拌した後、終夜放置した。生成した結晶を濾過し、5%希酢酸で洗浄することにより、N-ヒドロキシフタルイミド (1.08g、収率66%) を得た。

#### 【0062】実施例3

フラスコ内にN-シクロヘキシルオキシフタルイミド (2.45g、10ミリモル) を入れ、ベンゼンに溶解させた。この溶液に、塩酸を10重量%含むエタノール7gを加え、6時間還流した。生成した沈殿を濾過し、ベンゼンで洗浄することにより、N-ヒドロキシフタルイミド (1.06g、収率65%) を得た。

#### 【0063】実施例4

フラスコ内に、N-ヒドロキシフタルイミド (1.63g、10ミリモル)、シクロヘキサン (8.41g、100ミリモル)、コバルトアセチルアセトナート  $\text{Co}(\text{AA})_2$  (0.015g、0.05ミリモル) 及び酢酸250mlを仕込み、酸素雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応混合液中の生成物をガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、シクロヘキサンの転化率40%でシクロヘキサノン

(収率13%)、アジピン酸(収率11%)が得られた。使用したN-ヒドロキシフタルイミドのうち、42%がそのまま残存し、24%がフタルイミドに、14%がN-シクロヘキシルオキシフタルイミドに変化していた。上記反応混合液を、濃縮装置により濃縮して酢酸を留去させた残渣に、5重量%ヒドロキシルアミン水溶液10g(ヒドロキシルアミン15ミリモル)を加え、室温で6時間攪拌した。反応混合液を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、N-ヒドロキシフタルイミドが1.16g(7.1ミリモル)含まれていた。\*10

\* N-ヒドロキシフタルイミドの再生率(変質したN-ヒドロキシフタルイミドに対する再生したN-ヒドロキシフタルイミドの割合)は50%であった。上記混合液を中性にした後、水を留去し、シリカゲルカラクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=5/1)でN-ヒドロキシフタルイミドを分離した。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の製造プロセスの一例を示す概略工程図である。

【図1】

